



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

ESTUDIO PIEZOELECTRICO DEL  
CERAMICO  $\text{KNbO}_3$

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A

**JOSE MONZALVO CISNEROS**

ASESORA: I.O. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1998

TESIS CON  
FALLA DE CUBIEN

259421



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD NACIONAL  
 AVENIDA DE  
 MEXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES  
 DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
 P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Estudio Piezoeléctrico del cerámico  $KNbO_3$ "

que presenta el pasante: José Monzalvo Cisneros  
 con numero de cuenta: 9056869-3 para obtener el TITULO de:  
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
 Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 28 de Octubre de 1997

PRESIDENTE	I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio	<u>Ana Leticia Fernández Osorio</u>
VOCAL	Q. Victoria C. Hernández Palacios	<u>Victoria C. Hernández Palacios</u>
SECRETARIO	I.Q. Gilberto A. Amaya Ventura	<u>Gilberto A. Amaya Ventura</u>
PRIMER SUPLENTE	Q. Antonio García Osornio	<u>Antonio García Osornio</u>
SEGUNDO SUPLENTE	Ing. Juan Manuel Torres Merino	<u>Juan Manuel Torres Merino</u>

DEDICATORIA :

A MIS PADRES Y HERMANOS :

Por el apoyo durante todo el tiempo en que estuve en esta escuela.

A MI ASESORA :

I.Q. Ana Ieticia Fernández O.

Por guiarme en la elaboración de esta tesis.

A LA FES - C :

Por la formación profesional que medió.

A L PROFESOR:

I.M.E. Juan Manuel Torres Merino.

Por asesorarme en algunos aspectos de esta tesis.

## CONTENIDO

Objetivos.

Introducción .....	1
Capítulo I	
Antecedentes históricos .....	2
Capítulo II	
Generalidades.....	5
II.1 Efecto piezoeléctrico	
II.2 Propiedades piezoeléctricas.....	13
II.3 La estructura perovskita.....	17
II.4 Técnicas de medición.....	19
II.5 Caracterización cristológica.....	24
II.6 Aplicaciones de los cerámicos piezoeléctricos.....	29
Capítulo III	
Manufactura de cerámicos piezoeléctricos.....	33
III.1 Materias primas.....	33
III.2 Mezclado y Molienda.....	34
III.3 Calcinación.....	35
III.4 Métodos húmedos.....	36
III.5 Cocción.....	36
III.6 Moldeo.....	37

III.7 Textura después de la cocción.....38

III.8 Dimensionamiento y terminado.....39

#### Capitulo IV

Parte experimental.....40

IV. 1 Método de preparación del compuesto  $\text{KNbO}_3$ .....40

IV. 2 Determinación de la curva de histéresis del compuesto  $\text{KNbO}_3$ .....47

IV. 3 Determinación de la estructura cristalina del componente  $\text{KNbO}_3$ .....48

#### Capitulo V

Resultados Y Discusión.....53

#### Capitulo IV

Conclusiones.....55

Bibliografía.....56

## **OBJETIVOS**

1. Sintetizar el cerámico piezoeléctrico de niobato de potasio, a partir del pentóxido de niobio y carbonato de potasio; utilizando la técnica de mezcla de óxidos.
2. Determinar estructura cristalina del niobato de potasio, por medio de la difracción de rayos X.
3. Determinar su comportamiento ferroeléctrico, a partir de la curva de histéresis.

## INTRODUCCION

Los cerámicos policristalinos ( pequeños cristales de menos de  $100 \mu\text{m}$  ó  $10^{-2} \text{cm}$  de diámetro promedio ) forman sólidos característicos.

Estos compuestos exhiben propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, etc., que tienen gran aplicación en la tecnología actual.

Estos materiales son altamente especializados, son preparados a partir de composiciones específicas ya que usualmente no se encuentran en la naturaleza. Entre ellos están incluidos los aislantes, capacitores, ferritas, sustratos, varistores, ferroeléctricos, piroeléctricos, piezoeléctricos y materiales electroópticos.

En este trabajo se estudia la piezoelectricidad que presenta el compuesto  $\text{KNbO}_3$ , la cual está relacionada con la estructura cristalina que posee el compuesto.

Dado que los cerámicos piezoeléctricos producen un pulso eléctrico cuando se les aplica una presión (piezoelectricidad) tienen aplicación en generadores de alto voltaje, generadores ultrasónicos, sensores y bocinas.

# **CAPITULO I**

## ANTECEDENTES HISTORICOS.

El efecto piezoeléctrico fue descubierto experimentalmente por los hermanos Jaques y Pierre Curie en el año de 1880. Si se aplica un peso sobre la superficie de un cristal éste produce una carga, la prueba con un electrómetro, indica que es proporcional al peso aplicado, efecto directo. Este efecto es característico de un número considerable de cristales incluyendo el cuarzo, sal de rochelle y la turmalina; el efecto inverso, cuando se produce un desplazamiento con un voltaje aplicado, fue predicho teóricamente por Lippman en año de 1881<sup>3</sup>, y verificado por los hermanos Curie. En esos años aparecieron investigadores como Lord Kelvin, quién sugirió una teoría molecular y un modelo mecánico de piezoeléctricidad; Pöckels, hizo muchas determinaciones y contribuyó especialmente a la teoría del efecto electro-óptico en cristales.

En 1917 los laboratorios telefónicos A.M. Nicolson y Bell experimentan con la sal de rochelle y construyen micrófonos y fonógrafos usando estos cristales, en este caso la sal de rochelle se convierte en el primer oscilador patentado. En 1921<sup>3</sup>, Cady en la universidad de Wesleyan muestra la utilidad de los cristales de cuarzo en el control de osciladores y la gran estabilidad de éstos.

En 1941 Thurnauer y Deaderick y la American Lava Co<sup>29,30</sup>, estudiaron preparaciones cerámicas y óxidos refractarios apareciendo de esta forma las primeras propiedades dieléctricas inusuales; más tarde Warner y colaboradores en Titanatum Alloy Mfg Co. hicieron los primeros estudios que mostraron los picos de constantes dieléctricas contra

la temperatura en titanatos de bario, así como la variación en los picos a baja temperatura con estroncio en sustitución del bario. Estos datos aparecen reportados en Technical Reports Nos. 8 y 9 por Wainer y Salmón en 1944<sup>33</sup>.

Con el tiempo aparecieron otras publicaciones como las reportadas por Wul y Goldam en 1945 sobre un trabajo realizado en Rusia y algunas notas de Cursey y Brand<sup>4</sup> en 1946 en Inglaterra, además de un artículo que describe un descubrimiento independiente por Ogawa publicado en el Japanese Journal en 1944<sup>15</sup>. Los estudios sobre los titanatos de bario como una perovkita con altas constantes dieléctricas continuaron creciendo por doquier.

Hay tres pasos en el descubrimiento y comprensión de los cerámicos piezoeléctricos, el primero es el descubrimiento de una constante dieléctrica alta, el segundo paso es que la conversión del principio de constante dieléctrica alta es la ferroeléctricidad<sup>31,32</sup>, el tercer paso significativo es el descubrimiento del proceso de polarización. Reportado en una serie de patentes en Wainers reportados por R.B.Gray en 1946<sup>34,35</sup>. La primera publicación sobre titanatos de bario es hecha por S. Roberts quién trabajo independientemente de Gay.

El trabajo de Gay y Roberts demostró la interacción piezoeléctrica entre una señal eléctrica aplicada paralelamente al campo eléctrico de polarización original y la deformación o esfuerzo no solamente paralela si no también en el plano normal de esa dirección

Los primeros coeficientes piezoeléctricos de  $BaTiO_3$  son dados por Han Jaffe en 1948<sup>8</sup>; el primer piezoeléctrico comercial fué el titanato de bario usado en fonógrafos y distribuidos por Sonotone Co. alrededor del año de 1947. Cinco años más tarde en 1952<sup>6</sup> es

descubierto el piezoeléctrico de niobatos de plomo, totalmente diferente a en su estructura y algunos sistemas de solución sólida de niobatos<sup>9</sup>. La importancia practica y efecto piezoeléctrico estable del zirconato titanato de plomo lo ha convertido en el cerámico piezoeléctrico más utilizado en nuestro tiempo.

# **CAPITULO II**

## II. GENERALIDADES.

### II.1 Efecto piezoeléctrico.

Piezoeléctricidad.

La piezoeléctricidad es el producto adicional de una carga eléctrica por la aplicación de un esfuerzo, este efecto es directo, la carga es proporcional a la fuerza aplicada, y es por lo tanto de signo contrario para una fuerza de compresión y tensión.

Para sólidos ordinarios, un esfuerzo  $T$ , causa una deformación  $S$ , relacionada por un modulo de elasticidad,  $T=YS$ . En términos del desplazamiento dieléctrico  $D$  (carga  $Q$  por unidad de área) y esfuerzo  $T$ , se escribe como:

$$D = Q/A = dT \quad (2.1)$$

$d$  expresada en Coulombs / Newton

Este es un efecto inverso, ya que la aplicación de un campo  $E$  produce una deformación proporcional  $S$ , la expansión o contracción depende de la polaridad.

$$S = d E \quad (2.2)$$

$d$  expresado en metros / volt

$$d = D / T = S / E. \quad (2.3)$$

$d$ , es una constante piezoeléctrica y es numéricamente idéntica para ambos efectos directo e inverso.

Frecuentemente se usa otra constante piezoeléctrica  $g$  que da el campo producido por un esfuerzo y se relaciona con  $d$  por la permitividad

$$g = d / \epsilon' = d / K\epsilon_0 \quad (2.4)$$

Las unidades de  $g$  son metros volts / Newton. Los materiales con constante  $g$  alta se usan en fonógrafos, mientras que los materiales con valores de  $d$  bajos se usan en vibradores. Existen algunas constantes que se usan ocasionalmente como:  $e$  que relaciona el esfuerzo  $E$ , y  $h$  que relaciona deformación  $S$  y el campo  $E$ .

$$T = -e E \quad (2.5)$$

$$E = -h S. \quad (2.6)$$

La medición más óptima de la fuerza del efecto piezoeléctrico es el factor de acoplamiento electromecánico  $K$ . Cuando se aplica un campo eléctrico, la fracción de energía eléctrica convertida a energía mecánica ( o viceversa cuando un cerámico es sometido a tensión), se expresa en términos de  $K^2$  como:

$K^2 = \text{energía eléctrica convertida a energía mecánica} / \text{energía eléctrica aplicada.}$

$K^2 = \text{energía mecánica convertida a eléctrica} / \text{energía mecánica aplicada.}$

Cuando la conversión de energía mecánica a eléctrica es siempre incompleta,  $K^2$  es siempre  $<1$ , y  $K <1$ . Algunos valores típicos de  $K$  son 0.1 para cuarzo, 0.4 para  $\text{BaTiO}_3$ , de 0.5-0.7 para  $\text{Pb (Ti,Zr)O}_3$ .

Ferroeléctricidad.

Los materiales ferroeléctricos exhiben polarización propia, esto es, dipolos adyacentes alineados ellos mismos por interacción mutua y estos dipolos se alinean en el dominio (región en un cristal en donde la polarización es homogénea y en la misma dirección), todos tienen constantes dieléctricas altas e índices de refracción altos. La polarización de estos materiales no es proporcional al campo eléctrico aplicado como para materiales paraeléctricos pero en cambio exhiben histéresis. Los materiales ferroeléctricos requieren un campo coersivo para reducir la polarización a cero y a una polarización remanente cuando el campo es reducido a cero. Estos materiales son llamados ferroeléctricos por analogía con los materiales ferromagnéticos los cuales también tienen dominios y exhiben histéresis; muchos materiales piezoeléctricos no son ferroeléctricos pero todos los materiales ferroeléctricos son piezoeléctricos.

En algunos ferroeléctricos la polarización espontanea es parte ocasional del efecto piezoeléctrico.

De esta forma se describe a la ferroeléctricidad como la reversibilidad de la dirección de un dipolo eléctrico en un cristal polar por medio de la aplicación de un campo eléctrico.

Si un material es calentado por arriba de la temperatura  $T_c$  llamada punto de Curie, hay un cambio en la estructura del cristal y se convierte en paraeléctrico. Esta relación es descrita por la ecuación de Curie- Weiss.

$$\Omega = K - 1 = C_C / ( T - T_C ). \quad (2.7)$$

Donde la constante Curie  $C_C$  es aproximadamente  $10^5$  C,  $\Omega$  es la susceptibilidad eléctrica y  $K$  es la constante dieléctrica ( permitividad relativa ). La temperatura de Curie para titanato de bario es 120 C en dicha temperatura se presenta la transición de primer orden y el cambio desde ferroeléctrico a paraeléctrico y los dominios desaparecen. También hay un cambio en la estructura del cristal de tetragonal a cúbica.

Constante y pérdidas dieléctricas.

Se Define a la constante dieléctrica,  $K$  ( o  $\epsilon' / \epsilon_0$  ) como la relación entre la carga almacenada en un electrodo grueso de un material determinado a un voltaje dado y a la carga almacenada en un conjunto de electrodos idénticos separados por el vacío. En el sistema MKS, éste es la relación entre la permitividad  $\epsilon'$  en faradios por metro y la permitividad en espacio libre  $\epsilon_0 = 8.85(10^{-12})$  F /m. La constante dieléctrica relativa puede ser medida a esfuerzo constante cero, de aquí que se llame constante dieléctrica "libre" (  $T$  ); otra forma de prueba es a deformación constante (cero), llamada constante dieléctrica segura, denotada por la letra  $s$ . Estas constantes difieren para materiales fuertemente piezoeléctricos, la diferencia es relativa con el factor de acoplamiento electromecánico  $K$  de la expresión:

$$K^S = K^T ( 1 - K^2 ) \quad (2.8)$$

Para cristales y cerámicos fuertemente piezoeléctricos el valor de K es 0.7. La relación de las dos constantes puede ser de 2:1 o mayor. Para materiales orgánicos alrededor de 5 y 20 para sólidos inorgánicos.

Para voltajes alternos, la carga almacenada sobre un dieléctrico tiene ambos componentes, real ( en fase ) e imaginario (fuera de fase ) causada por la dispersión resistiva o absorción dieléctrica, las pérdidas se expresan en relación del componente fuera de fase y el componente en fase, esto es D, el factor de disipación o pérdida dieléctrica, algunas veces llamado tan  $\delta$ , tangente de pérdidas. Desafortunadamente el término D es usado en desplazamientos dieléctricos por lo que se utiliza la notación MKS, tan  $\delta = \epsilon'' / \epsilon'$  donde  $\epsilon''$  es el componente imaginario y  $\epsilon'$  es el real de la permitividad compleja.  $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ .

Consideraciones de simetría estructural.

Para entender el concepto de piezoeléctricidad necesariamente se tiene que profundizar en la estructura del material; el reticulado del cristal está formado por un conjunto de cristalitos que tienen una composición química definida, por lo que están hechos de iones (átomos con carga positiva y negativa ). La unidad más pequeña del retículo es llamada celda unitaria, y la simetría específica poseída por la celda unitaria del cristal determina si es posible que exista la piezoeléctricidad en el cristal; la simetría de una estructura interna de los cristales se refleja en una simetría de sus propiedades externas.

Todos los cristales pueden dividirse en 32 grupos que son subdivisiones de siete sistemas básicos de cristales que son en orden ascendente de simetría : triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, rombohedral (trigonal), hexagonal; y cúbico. De los

32 grupos, 21 clases no poseen centro de simetría y 20 de estos son piezoeléctricos. Una carencia de centro de simetría es de gran importancia para la presencia de piezoeléctricidad cuando se considera un esfuerzo homogéneo es centrosimétrico y no puede producir un resultado asimétrico (cantidad vectorial como la polarización eléctrica), a menos que el material carezca de centro de simetría por lo que un movimiento neto de iones positivos y negativos con respecto uno del otro como un resultado del esfuerzo produce un dipolo eléctrico ( polarización ). Para la piezoeléctricidad, este efecto es lineal y reversible; el signo de la carga producida es dependiente en dirección del esfuerzo ( tensión o compresión ).

Se considera a un cerámico como una multitud de diminutos cristallitos piezoeléctricos orientados aleatoriamente. esta orientación puede causar la inactividad del cerámico; ya que se considera que cristalograficamente son del tipo espejo. Para los materiales piezoeléctricos puede suponerse que la red cristalina interactúa de tal forma que el efecto que genere un cristal pueda ser anulado por el efecto de otro cristal.<sup>2,10,13</sup>

### Propiedades termodinámicas.

La termodinámica considera las propiedades microscópicas de la materia y depende de observaciones de los estados de ésta y su equilibrio, si es gaseosa, líquida o cristalina, es determinado por las variables termodinámica que describen el sistema ( temperatura, presión, composición y volumen ). Las interrelaciones de estas variables con el estado del sistema pueden desarrollarse formalmente en el principio termodinámico, están basadas en tres leyes fundamentales: La primera, establece que la energía interna  $U$  del sistema se conserva, la segunda ley introduce otra función, la entropía  $S$ , una prueba del orden desorden que determina la dirección de todos los procesos espontáneos; los cambios en la entropía del sistema y el medio durante cualquier proceso es siempre hacia grandes aleatoriedades:

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{medio}} \geq 0. \quad (2.9)$$

Al equilibrio, el cambio de entropía es cero, y por tanto esta ecuación sirve como definición del equilibrio termodinámico. La primera ley agrupa la entalpia en el punto cero de la materia y el cero absoluto de la temperatura, la entropía de un cristal perfecto a 0 K es cero.

Para estas tres leyes fundamentales y para definir la energía interna y la entropía se usan otras funciones de estado como: la entalpia, o contenido de calor  $H$ , la energía libre de Gibbs  $G$ , y la energía libre de Helmholtz  $A$ . La energía libre de Gibbs ( $G = E + PV - TS = H - TS$ ) es la función de estado más comúnmente usada para describir el estado de

equilibrio de un sistema. La entropía aumenta con el aumento del calor en el sistema y el calor provoca un aumento en el desorden del sistema; todo esto lo establece la relación  $dS = dQ / T$ . (2.10)

Para los sistemas sólido-sólido los cambios de volumen son muy pequeños por ello se considera que el proceso está a volumen constante; de aquí ;

$$C_V = (\partial E / \partial T)_V \text{ capacidad calorífica a volumen constante} \quad (2.11)$$

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P \text{ capacidad calorífica a presión constante.} \quad (2.12)$$

Las funciones  $C_V$  y  $C_P$  se representan en función de los coeficientes de expansión ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) compresión térmica como:  $C_P - C_V = TV \alpha^2 / \beta$ .

Para el estado sólido es mas difícil relacionar directamente interacciones interatómicas, ya que los átomos están muy estrechamente unidos. De aquí que se tengan problemas para escribir el equilibrio en sólidos que en líquidos y gases.<sup>36</sup>

## II.2 Propiedades piezoeléctricas.

### Propiedades electromecánicas.

Las propiedades electromecánicas de los cerámicos piezoeléctricos resultan de la interacción de las propiedades mecánicas y eléctricas del material, que son únicas y específicas.

#### 1. Deformaciones piezoeléctricas.

Las deformaciones básicas de los cerámicos piezoeléctricos son percibidas por exhibir un cambio en las dimensiones físicas como un resultado de la aplicación de un campo eléctrico variable sobre un disco ó placa polarizada. Para los cerámicos es esencial que se conozca la dirección de la polaridad original y la dirección del campo aplicado (indicada por los electrodos) en orden de predecir el movimiento en el material. Una expansión permanente ocurre en la dirección del campo eléctrico (dirección polar) sobre la polarización polar del material cerámico; cuando consideramos un cambio dimensional como resultado de la influencia del campo eléctrico, es muy importante considerar el signo (+ ó -) del campo aplicado en relación al signo de la polarización original; si el signo del campo aplicado es del mismo signo que el campo original, ocurre la expansión en esa dirección y ocurre lo contrario en la dirección ortogonal; y cuando el signo del campo aplicado es negativo con respecto al campo original, la placa toma deformaciones opuestas.

Un ejemplo típico de las deformaciones ocurren en las placas de la figura 2.1. Las deformaciones son del orden de  $1\mu=1 \times 10^{-6} \text{m}$ . en la figura (a) el grosor de la expansión o contracción en la placa ocurre cuando el campo eléctrico es alternativamente positivo o negativo, en vista de que la deformación opuesta (contracción o expansión) toma lugar simultáneamente en las dimensiones laterales de la placa. En el caso de la figura (b), todas las dimensiones laterales del disco delgado son equivalentes, y así el disco se expande y contrae en la dirección del cuerpo concurrentemente produciendo cambios dimensionales radiales.

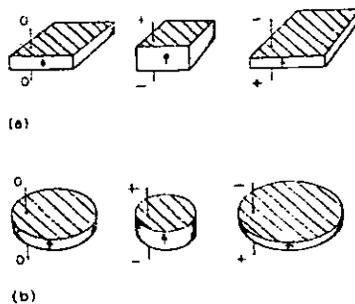


Figura 2.1 Deformaciones típicas de un piezoeléctrico.

## 2. Operación resonante y no resonante.

En general cualquier material de un cierto tamaño y forma tiene una frecuencia o resonancia natural, cuando esta frecuencia resonante se pone en movimiento con una

fuerza mecánica, el cuerpo vibra a una amplitud alta en otra frecuencia y continua vibrando hasta que la disminución de la amplitud de onda causa un cese del movimiento.

Los materiales piezoeléctricos pueden ser estimulados eléctricamente para producir vibraciones mecánicas a muchas frecuencias, altas, bajas y medias. Muchos dispositivos piezoeléctricos son operados a bajas frecuencias pero algunos son la excepción como los transformadores para generar alto voltaje.

#### Propiedades eléctricas.

Las propiedades que identifican a un material piezoeléctrico más ampliamente son, las propiedades eléctricas. Las características generales de un cerámico piezoeléctrico son: constantes altas (500 - 4000 ) , utilizadas en capacitores; pérdidas dieléctricas bajas ( 0.1-5% ) ; resistividad dieléctrica específica alta ( $10^{11}$ - $10^{13}$   $\Omega$ -cm); fuerza moderada de rompimiento dieléctrico de 250-30 v/mil en discos; y comportamiento eléctricos no lineal ( ciclos de histéresis).

#### Expansión térmica.

Esta propiedad es común para todos los cerámicos y se refleja en un cambio de volumen, ya sea expansión o contracción en función de la temperatura. La razón del cambio de longitud por cada grado centígrado de la longitud a 0C, es el coeficiente de expansión volumétrica . Este coeficiente para sólidos es de un tercio del valor del coeficiente de expansión volumétrico.

## Microestructura.

La microestructura de los cerámicos piezoeléctricos consiste en pequeños cristales orientados al azar íntimamente enlazados, ésto hace una estructura muy uniforme. Los cerámicos piezoeléctricos usualmente poseen granos de tamaño comprendido entre 2-6  $\mu\text{m}$ .

Como en todos los cerámicos se presenta la porosidad, ésta es considerada como una segunda fase (aire). La segunda fase son compuestos que están presentes en el material sin que se quieran y tienden a crecer durante la calcinación.

Para garantizar un mínimo de impurezas los materiales piezoeléctricos se someten a prensado en caliente, el cual ayuda a remover el poro mientras el material se encuentra en un estado termoquímicamente activo a elevadas temperaturas.<sup>2,13</sup>

### II.3 La estructura perovskita.

La estructura cristalina más importante dentro de los cerámicos piezoeléctricos es la perovskita; esta estructura puede describirse como una celda cúbica única con un catión grande (A) sobre las esquinas, un catión pequeño (B) en el centro del cuerpo, y oxígenos (O) en los centros de las caras. La estructura es una red de oxígenos octaédricos unidos en los vértices, con el catión pequeño en el hueco octaédrico y el catión grande en el hueco cúbico.

Además de la perovskita mineral, se conocen perovskitas de flúor, cloro, hidruro, carburos y sulfuros. Como ejemplos tenemos a  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ , y  $\text{KTaO}_3$ ; igualmente las estructuras como  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{WO}_3$ .

Una gran variedad de cationes pueden sustituirse en la estructura perovskita, la relación

$$t = (R_A + R_O) / 2^{0.5} (R_B + R_O)$$

describe la estructura ideal de la perovskita cúbica donde  $t=1.0$  y  $R_A$ ,  $R_B$ , y  $R_O$  indican los radio iónicos del catión grande, pequeño y anión respectivamente.

En la práctica estas estructuras muestran un factor de tolerancia para un cubo de 0.95 a 1.0. Para los piezoeléctricos este valor está ligeramente por encima de 1.0.

Este parámetro también influye en la polaridad de los iones, sin embargo, la estructura se aproxima a la perovskita idealizada de la figura 2.2.<sup>10,11</sup>

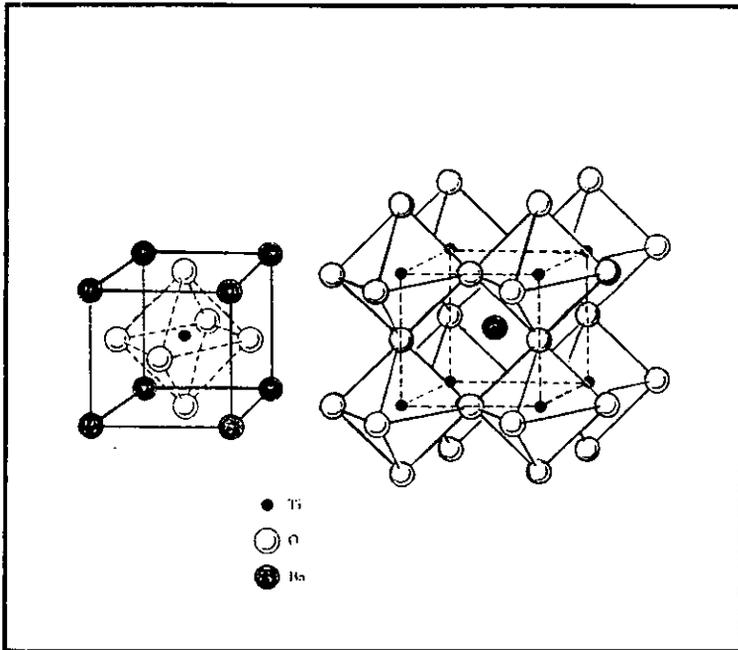


Figura 2.2 Estructura perovskita (BaTiO<sub>3</sub>)

## II.4 TECNICAS DE MEDICION

Prueba piezoeléctrica ( Método de resonancia).

Una prueba simple de resonancia y antiresonancia se usa para evaluar los efectos piezoeléctricos. Los cuerpos elásticos muestran numerosas resonancias. El efecto piezoeléctrico es una ruta conveniente para excitar tales ondas elásticas y permitir la interacción de la resonancia mecánica con el comportamiento eléctrico.

Dentro de los métodos de resonancia, esta el de transmisión que se utiliza para la determinación de la  $f_m$ , frecuencia a mínima impedancia y, la determinación de la prueba a máxima impedancia  $f_n$ ; la figura 2.3 muestra una simplificación de este método.<sup>10</sup>

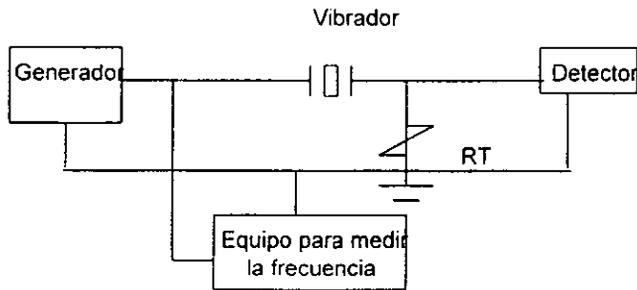


Figura 2.3. Simplificación del método de transmisión.

El generador de señal tiene una impedancia de salida más baja que la impedancia mínima del espécimen de prueba. La resistencia de terminación ( $R_T$ ) también está por debajo de la impedancia mínima del espécimen de prueba, en la determinación de la frecuencia a máxima impedancia puede usarse una resistencia de terminación alta. La

frecuencia a máxima impedancia puede ser determinada exactamente solo si la capacidad armónica del generador de señal es relativamente baja. La derivación efectiva o capacitancia en paralelo al espécimen de prueba está muy baja comparada con la capacitancia del espécimen de prueba. Esto no es por lo general un problema con las constantes dieléctricas en cerámicos, excepto en la determinación del factor de acoplamiento longitudinal  $K_{33}$  para cilindros alargados.

Ciclos de histéresis.

El ciclo de histéresis es la prueba más importante que puede hacerse sobre un cerámico piezoeléctrico durante el proceso de caracterización de la conducta eléctrica. Efectivamente, la polarización interna del material debe ser desconectada en varios campos antes del rompimiento eléctrico del material como en el caso de ferroeléctricos. Los piezoeléctricos y electroópticos son rutinariamente sujetos a un ciclo de histéresis parcial cuando estos se polarizan permanentemente para distintas aplicaciones (ver sección II.6).

Los ciclos de histéresis son de muchos tamaños y formas y, son parecidos a una huella digital, identifica al material de una forma especial.

Se trabaja en el campo de los ferroeléctricos utilizando una magnitud dinámica (60 Hz) empleando un circuito Sawyer-Tower y un osciloscopio. Figura 2.4.

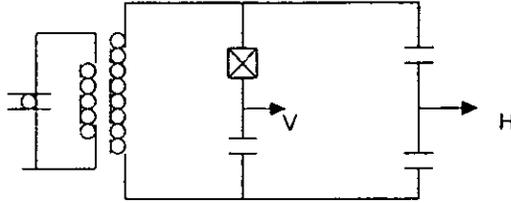


Figura 2.4 Circuito Sawyer - Tower, para la determinación del ciclo de histéresis.

Los ciclos de histéresis son comúnmente corridos sobre un electrodo virgen en forma de disco (térmicamente polarizado) por variación del campo eléctrico ( $E=V/t$ ) a través del disco revisando la carga almacenada en un gran capacitor de pérdida baja (aproximadamente 1000 veces mayor a la muestra) en serie con la muestra. Esta carga (actualmente registrada como voltaje, refiriéndose a la carga de la relación  $Q=CV$ ) en el capacitor es proporcional a la carga en la muestra, y así se obtiene un trazo continuo de polarización como una función del campo eléctrico. En un sentido estricto, lo que se mide es el desplazamiento dieléctrico y no la polarización, sin embargo, en el caso de los materiales con constante dieléctrica alta tales como piezoelectricos, las dos cantidades son iguales y se usa de preferencia el término "polarización".

Un ciclo de histéresis típico para un cerámico piezoelectrico se muestra en la figura 2.5.

Puesto que un cerámico virgen es microscópicamente isotrópico (cristales sin orientación) no presentan efectos de orientación, deben ser evidentes en el ciclo; y si es simétrico respecto a un punto de origen que es seleccionado por la prueba comenzando en el punto O, el campo eléctrico es gradualmente incrementado, inicialmente produciendo un cambio pequeño en la polarización; en algún campo alto ocurre la interrupción del dominio definitiva y abruptamente, y un incremento significativo en la polarización efectiva toma lugar dentro del material, esta polarización interna ( momento dipolo), es balanceado por un cambio térmico que es transmitido por el circuito eléctrico. Para materiales con ciclos cuadrados, esta interrupción de la polaridad puede ocurrir a través de un campo angosto de rango de 1-5v/mil. ( mil, unidad angular equivalente a  $1/6400$  de  $360^\circ$  ); sin embargo un rango típico es 10-20 v/mil.

Cuando el campo eléctrico es nuevamente incrementado a un punto A aproximadamente  $3E_c$ , los dipolos comienzan a alinearse con el campo conforme se incrementa el campo. El ciclo de histéresis saturado a un nivel de polarización es dependiente en composición y tamaño del grano, cuando el campo se desconecta posteriormente, queda una polarización remanente  $P_r$ , esto es, debido al acoplamiento entre los dipolos, el material está permanentemente polarizado. Cuando se aplica un campo en la polarización opuesta, los dipolos deben invertirse; un campo coersivo  $E_c$  se debe aplicar para eliminar la polarización y disminuir aleatoriamente los dipolos, esto es  $-E_c$ . Si el campo inverso se incrementa, la saturación ocurre con la polarización opuesta, siendo el punto D. Nuevamente, el proceso de reducción del campo a cero con la línea de trazo hacia el punto F, que es igual a  $-P_r$ . El ciclo de histéresis se completa, una vez más, cambiando la dirección del campo, incrementando la saturación en la dirección original, y finalmente reduciendo a cero a  $P_r$ .  $P_{r1}$ ,  $P_{r2}$ , y  $P_{r3}$ , son estado de polarización intermedios, obtenidos

por una desconexión parcial a un estado de cero polarización, punto 0; dejando al material en una condición referida como "cero eléctrico". Aunque eléctricamente no es un estado de polarización neta y no equivalente a la condición de arranque (virgen o térmicamente polarizado).<sup>2,10,13</sup>

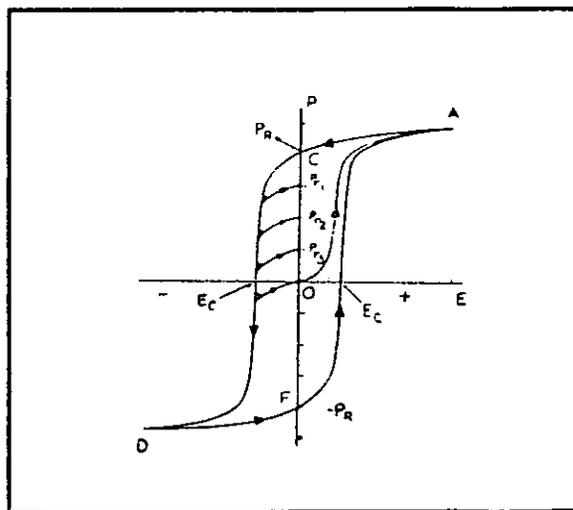


Figura 2.5 Ciclo de histéresis de un cerámico piezoeléctrico.

## II.5 Caracterización cristalográfica.

### Difracción de rayos X.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética producida cuando los electrones de alta energía chocan contra un ánodo metálico que constituye el blanco. Los rayos X producidos en esta forma poseen, además de un espectro de fondo continuo, algunas líneas espectrales muy intensas y casi monocromáticas cuya frecuencia es característica del material del blanco. Estas líneas se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía de los cuales se apartan para volver al estado de base original con la consecuente emisión de rayos X.

Al igual que la luz visible puede ser difractada en una serie de líneas rectas sobre un vidrio plateado (rejilla de difracción), siempre que las distancias entre las líneas sean del mismo orden que la longitud de onda, los rayos X pueden ser difractados por el soporte atómico de un cristal. Si un haz de rayos X incide sobre una serie de planos atómicos paralelos a una distancia  $d$ , y un ángulo  $\theta$ , seguido por un haz fuertemente difractado, se cumple.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.13)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente y  $n$  es un número entero que determina el orden de la difracción; la ecuación anterior es llamada ley de Bragg y se representa en la figura 2.6.

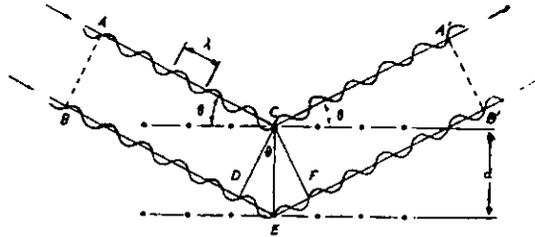


Figura 2.6 Presentación de Bragg de una difracción de rayos X por átomos en planos paralelos.

Técnicas para la caracterización de polvos cerámicos.

La identificación de las fases cristalinas en un polvo dependen del conocimiento de dos tipos de información: (a) las distancias interplanares de los planos de difracción  $(h,k,l)$  conocidas como espaciamientos  $d$  (ver ecuación 1), y (b) la intensidad relativa para cada medida de espaciamiento  $d$ , hay dos métodos para obtener esta información: la técnica de la cámara de rayos X, principalmente el método de Debye-Scherrer, con respecto de una serie de líneas de intensidad y posición variada de una tira de película; y la técnica del difractómetro, con registro en una serie de picos grabados sobre una carta. Ambas técnicas dependen de la ecuación de Bragg (2.13), quien relaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes (que es conocida) y el ángulo de incidencia entre los planos de difracción,  $d(h,k,l)$  (quien es conocido en la relación).

### Método de Debye-Scherrer.

La mayor parte de los materiales cerámicos son usados en forma de polvo fino, consistente en un gran número de pequeños cristales. Un espécimen en la forma de un alambre delgado esta hecho de una pequeña cantidad de polvo y es colocado en el

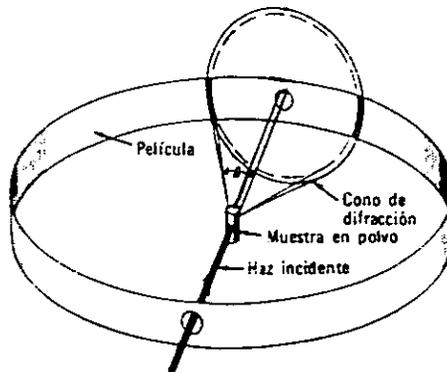


Figura 2.7 Difracción de rayos X con la técnica de Debye-Scherrer.

interior de una cámara cilíndrica, concéntrica con la muestra conteniendo una tira de película fotográfica. Un haz monocromático paralelo de rayos X de longitud de onda conocida, producida por un bombardeo de una tarjeta de cobre u otro material adecuado,

es dirigido sobre el espécimen. Los rayos difractados , emergen como una serie de conos, produciendo sobre la película fotográfica una serie de arcos reducidos. Figura 2.7. La orientación de los pequeños cristales es aleatoria y produce muchos rayos no difractados, pero algunos tienen la posición correcta para satisfacer la ecuación de Bragg. Cada conjunto de planos tienen distancia de separación  $d$  que puede producir un número de líneas sobre la película para valores de  $n$  desde 1 a 3 ó mayor, pero como norma las reflexiones se hacen débiles conforme se incrementa el orden.

De las dimensiones e la cámara, y posiciones de los ejes, puede obtenerse el valor de  $\theta$  y estos, por reflexiones de primer orden, se encuentra el valor de  $d$ .

El espaciamiento básico para los planos ( 0,0,1 ) es llamado espaciamiento básico, quien es característico del material pertinente y puede servir para identificarlo. En realidad, el método de difracción de polvos es principalmente de identificación de cerámicos de espaciamientos conocidos, de preferencia de sus estructuras.

#### Técnica del difractómetro.

Esta técnica como se mencionó anteriormente se basa en el registro de una serie de picos grabados en una gráfica. Por cada medida del espaciamiento  $d$ , se asigna una intensidad relativa, usando el área debajo del pico en el trazo el difractómetro, entonces con una lista de espaciamientos  $d$  e intensidades relativas, se toman las intensidades más grandes(valores de  $d$ ) y se consulta en un índice e polvos difractados, cuales materiales cristalinos se aproximan a la muestra. La mayoría de los compuestos que tienen estructura cristalina ya están determinados por cristalógrafos en el estándar de polvos difractados de 1996.

Sí se compara el patrón de difracción obtenido de la muestra analizada con el patrón estándar, se puede de esta forma saber si existen fases adulteradas, si hay desviaciones por estequiometría (o presencia de impurezas y defectos en el reticulado del cristal )por la presencia de nuevos picos o por cambios en el espaciamento d.

La difracción de rayos X, es semejante a otras técnicas de caracterización con rayos X, es no destructiva, aunque en vidrios ó cristales iónicos, la alta intensidad de estos rayos puede producir defectos electrónicos conocidos como centros de color, quienes afectan las propiedades eléctricas y ópticas.<sup>14,37</sup>

## II.6 Aplicación de los materiales piezoeléctricos.

Con la relativa facilidad con la que los materiales piezoeléctricos pueden ser adaptados a dispositivos útiles y confiables, además del bajo costo y dimensiones pequeñas, han logrado aumentar su aplicación dentro de la ingeniería.

Los materiales piezoeléctricos son aplicados en sensores y actuadores. Los sensores de tensión y aceleración están ahora comercialmente disponibles además de los piezovibradores convencionales.<sup>27,28</sup>

### Transformadores piezoeléctricos.

Una de las muchas aplicaciones básicas de los cerámicos piezoeléctricos es en **dispositivo de encendido**. El alto voltaje generado en un cerámico de este tipo a consecuencia de la tensión o deformación mecánica, puede causar una chispa y encender el gas.

Cuando las terminales de entrada y salida se construyen sobre un piezodispositivo y el voltaje de entrada y salida es cambiado por la energía de vibración transferida, el dispositivo es llamado transformador piezoeléctrico<sup>22</sup>. Dentro de este tipo de transformadores se cuenta a los **accionadores o motores de chispa**, y a los **fusibles de impacto**.

Vibradores piezoeléctricos.

En el uso de vibraciones mecánicas en filtros u osciladores, la dimensión y forma del dispositivo es muy importante, también el modo de vibración y el material cerámico debe ser considerado. Por ejemplo para **alta voces y timbres eléctricos**, se usan dispositivos con resonancia baja, y como resultado se obtienen beneficios como eficiencia alta de la potencia eléctrica, tamaño compacto y larga vida.

Hoy en día las señales ultrasónicas son muy usadas en varios campos. La fuente de sonido es hecha de cerámicos piezoeléctricos como también de materiales magnetostrictivos. Para la transmisión de energía sónica se utiliza comúnmente el medio líquido. En la industria y en la medicina se encuentran en:

**Depuradores ultrasónicos**

**Detectores ultrasónicos.**

**Atomizadores.**

**Sonares.**

**Generadores de tonos.**

**Filtros de onda bajo el agua.**

Dispositivos de señales acústicas superficiales.

Los filtros superficiales de onda acústica (**SAW**) fueron desarrollados para su aplicación en la transmisión de la frecuencia intermedia de imagen en señales de **T.V color**, por su excelente característica de tiempo de retraso. Se usan cuatro materiales en la fabricación de un SAW, el  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , películas de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  y cristales de  $\text{LiTaO}_3$ .

Actuadores piezoeléctricos.

La necesidad por reemplazar algunos elementos en particular, en campos como la óptica, maquinaria de precisión y pequeños motores, tienden a aumentar rápidamente. Los requerimientos para el procesamiento exacto de aparatos ópticos tales como **lasers** y **cámaras** han motivado una nueva investigación en el campo de los actuadores cerámicos con operación en el principio de campo eléctrico inducido de deformación.

Los actuadores piezoeléctricos pueden estar clasificados dentro de dos categorías basadas en el tipo de campo energético aplicado a el dispositivo y a la naturaleza de la deformación inducida por este campo: (a) desplazamiento rígido del dispositivo porque el esfuerzo está inducido unidireccionalmente por un campo de corriente directa aplicado, y (b) esfuerzo resonante del dispositivo porque la resonancia mecánica es excitada por un campo de A.C.<sup>23</sup>

A continuación, algunas aplicaciones típicas como ejemplo de actuadores piezoeléctricos.

**Deformación.**

En el campo de la óptica procesando información, el **espejo deformable** ofrece un control de la fase de la onda de la luz incidente. el espejo puede hacerse más convexo o cóncavo según se requiera. Su aplicación es como accesorio en **telescopios** de observatorios, corrigiendo distorsiones de imagen producidas por fluctuaciones en corrientes de aire.<sup>24</sup>

Matriz de efecto de punto para impresora.

Entre varios tipos de dispositivos de impresión actualmente en uso, las impresoras con matriz de punto son ampliamente utilizadas. Cada carácter esta formado por una matriz de 9x9 puntos. Los méritos de los piezoeléctricos para este tipo de matrices con respecto al tipo electromagnético convencional es, velocidad de impresión alta, consumo de energía bajo y menor ruido de impresión.<sup>26</sup>

Motores ultrasónicos.

En el desarrollo de vibradores ultrasónicos de alto poder como reemplazo de motores electromagnéticos convencionales. Particularmente hay dos actuadores, uno del tipo vibrador de acoplamiento y otro del tipo de onda de superficie.<sup>1</sup>

En el caso del vibrador de acoplamiento, el vibrador genera un momento elíptico uniforme en el extremo de la pieza vibratoria que esta conectada a un rotor ligeramente inclinado, la pieza vibratoria genera un torque rotacional. El principio de los vibradores de superficie de onda se basa en una señal u onda elástica móvil inducida por el piezoeléctrico, y un cursor que es impulsado en la dirección indicada por una agitación en la superficie del cuerpo elástico<sup>12</sup>.

Estos motores son utilizados en instalaciones de **antenas, cámaras cinematográficas** como dispositivo automático de enfoque, e instalación de **ventiladores**.<sup>16</sup>

# **CAPITULO III**

### III. MANUFACTURA DE CERAMICOS PIEZOELECTRICOS.

#### III.1 Materias primas.

Quando se evalúa una materia prima para la fabricación de piezoeléctricos, se toma como base la pureza y tamaño de la partícula. Para que se de el equilibrio químico se requieren de partículas pequeñas, particularmente en la formación del estado sólido o soluciones sólidas. estas impurezas afectan también a la reactividad y a las propiedades dieléctricas de los cerámicos.

Los óxidos tienen una reactividad alrededor del 99% y otros materiales no tan comunes de 99.5% o 99.9%. Esto ha provocado la existencia de la industria de cerámicos electrónicos y compuestos refractarios.

Por ejemplo el titanato de bario es por lo general suministrado como polvo a una pureza del 98%. La presencia de impurezas toma importancia en la estequiometría, porque excesos de bario causan al mismo tiempo que el cerámico sea refractario.

El titanato de bario puede prepararse comprando por separado los óxidos y carbonatos correspondientes.

Los óxidos de plomo son constituyentes básicos de los sistemas  $Pb(Ti,Zr)O_3$  y  $PbN_2O_6$ . Estos tienen una pureza del 99.9% y están disponibles en gran cantidad. Además fueron desarrollados para otras aplicaciones industriales, como son la manufactura de baterías y pigmentos

Las tierras alcalinas se producen como carbonatos aunque también se encuentran como

oxalatos. Se obtienen de precipitados químicamente de materiales cristalinos, pero no se utilizan por ser muy higroscópicas.

Cuando la materia prima tiene ingredientes volátiles o impurezas, es importante conocer la cantidad de éstas, muchas de las fases del cristal toleran alguna desviación por la estequiometría, pero están sujetas a las alteraciones de estas propiedades.

Los óxidos de niobio y tántalo fueron costosos en años pasados por considerarlos óxidos raros, recientemente se ha incrementado su producción y se pueden encontrar extremadamente puros. Los óxidos de estaño se han desarrollado en el campo de los pigmentos cerámicos y opacificadores, su grado de pureza es del 99.9%.

### III.2 Mezclado y Molienda.

Las propiedades piezoeléctricas son afectadas por la falta de homogeneidad, por tal motivo los componentes de la mezcla deben mezclarse fuertemente. El tiempo que toma en alcanzar el grado de homogeneidad depende del tamaño y estado físico de las partículas interactuantes, las partículas recocidas con forma esférica tienen una reactividad mínima. Si la molienda se combina con el mezclado, los defectos de la mezcla disminuyen al mismo tiempo que las partículas se reducen de tamaño. La acción de moler también rompe agregados, así se puede obtener una mezcla aleatoria de los componentes en cuestión.

Las más altas dispersiones de partículas se obtienen por molienda en medio líquido, pero, particularmente en el caso de agua, el medio puede reaccionar con el centro activo creado por la acción de triturar y reduce la reactividad, debido a ésto es preferible la molienda en seco.

También es aconsejable añadir agentes de dispersión a la mezcla si se muele con agua. Ésto no sólo contribuye al rompimiento de agregados si no también reduce la cantidad de agua necesaria para lograr la fluidez.

La homogeneidad es mayor cuando los polvos se muelen juntos, calcinan y muelen otra vez, antes de sinterizarlos

Los procesos en molinos son muy limitados por la introducción de impurezas por las superficies que están en contacto con el polvo. Comúnmente se utilizan molinos de bolas forradas con goma de algún polímero, las bolas o cilindros de estos molinos pueden ser de porcelana de aluminio, alúmina o zirconia.

### III. 3 Calcinación.

Usualmente la calcinación de los materiales piezoeléctricos se realizan después de la mezcla y tienen como propósito, el promover la interacción suficiente entre los constituyentes de la mezcla (reacción termoquímica), eliminar el dióxido de carbono de carbonatos y el agua de hidratación.

Cuando se tienen óxidos volátiles en el cuerpo del piezoeléctrico, como el  $Pb(Ti,Zr)O_3$

(Na,K)NbO<sub>3</sub>, etc., la temperatura puede ser lo bastante baja para garantizar que los óxidos volátiles no se pierdan. Para este fin se pueden usar métodos como el de coprecipitación.

#### III.4 Métodos húmedos.

Los procedimientos de este tipo utilizados en la producción de cerámicos piezoeléctricos, tienen la ventaja de que la mezcla de óxidos se lleva a bajas temperaturas resultando un cristal pequeño y la posibilidad de sinterizarlo a bajas temperaturas. Además de evitar la contaminación por mezcladoras y molinos y por tanto los productos son materiales con alta pureza.

Algunos procedimientos son: precipitación de iones disueltos en solución, precipitación húmeda o por flash térmico. En el primer caso, los iones que forma el cuerpo son coprecipitados, comúnmente por un cambio en el pH, esta reacción depende de la habilidad para controlar la estequiometría.

En cuanto a el método de flash térmico, utiliza solventes costosos, aunque es de gran exactitud.

#### III.5 Cocción.

Los niobatos de potasio y sodio son difíciles de madurar a una buena densidad. Esto es por la tendencia del álcali a volatilizarse. Así como también una tendencia a recrystalizar. Existen diagramas de fases de los sistemas Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que indican las cantidades estequiométricas exactas para producirlos.

El rango de maduración del titanato de bario por ejemplo es de 1350 -1450C y frecuentemente se utilizan hornos de gas. También, para quemar sulfuros se puede utilizar un ciclo reductivo durante el calentamiento, dependiendo del tamaño de la muestra. Si excedemos en el tiempo resulta una estructura abierta con baja densidad, una fuerza dieléctrica perjudicial, y bajas propiedades piezoeléctricas.

### III.6 Moldeo.

Industrialmente se utilizan varios métodos para el moldeo de los cerámicos. Entre ellos están, el prensado de polvos, fundición, fundición centrífuga, extrusión y prensado isostático.

En el proceso de extrusión sólo se utiliza el moldeo de piezas de secciones transversales regulares. Básicamente el proceso de extrusión consiste en hacer pasar una columna de material cerámico a través de una matriz. Se han desarrollado varios métodos para forzar el paso del material, aunque el más extendido es el de la barrena. Entre los restantes se encuentra el método de pistón, en el cual el émbolo empuja intermitentemente el material.

La técnica más usada comercialmente es el prensado en caliente, ésta consiste en compactar la muestra de polvo en un molde caliente, este tipo de técnica se usa en la producción de grafitos, pero muchos cuerpos cerámicos necesitan condiciones de oxidación para la resistividad dieléctrica adecuada. Si se utilizan moldes cerámicos ventilados se puede obtener un prensado exitoso, pero la resistencia a la tensión de los moldes no es muy grande a temperaturas elevadas, limitando el tamaño de las piezas

prensadas. Otra forma es alimentar intermitentemente el polvo y comprimiendolo dentro de una cavidad de un molde caliente semejante a una extrusión.

### III.7 Textura después de la cocción.

Generalmente los poros de un material cerámico cocido son cerrados al 95% de la densidad teórica. Adicionalmente el calor de trabajo del cerámico causa gran densificación y la difusión de gases atrapados entre granos, las densidades por debajo de 95% ,y los poros abiertos , generalmente para cerámicos no cocidos causa perdidas dieléctricas y volumen de resistividad sensitivo a la humedad.

Además un cerámico no cocido con densidad del 60%, si es mecánicamente débil, y no hay enlace entre granos, con el calor de trabajo, forma enlaces intergranulares y desarrolla una fuerza considerable, la apariencia de éste es cretácea.

Idealmente ,el calentamiento tiene que ser dentro de un rango de temperatura en el cual los granos crezcan por difusión de estado sólido que es el único mecanismo de sinteración. Algunos cuerpo requieren además enfriamiento relativo, calentamiento suave, otros requieren altas temperaturas y un tiempo minimo de reacción.

### III. Dimensionamiento y terminado

Muchos cerámicos piezoeléctricos requieren de dimensiones precisas y una superficie plana lisa que facilite el ensamble con otras partes de transductor complejo. La maquinaria de molienda convencional usa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, o diamante como medio abrasivo. Además agua de enfriamiento, por esta razón es importante que el cerámico tenga la densidad relativa >95%, así está esencialmente libre de la absorción. <sup>5,7,10,25</sup>

# **CAPITULO VI**

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

### IV. 1 METODO DE PREPARACION.

Los cerámicos piezoeléctricos se preparan de la misma forma que la mayoría de los materiales cerámicos y se basan en los procedimientos descritos en el capítulo III.

#### EQUIPO

Balanza analítica

Horno eléctrico : Temperatura máxima 1300 C

Difractómetro de rayos X : (8 D5000 siemens). Tubo de cobre.

#### MATERIAL

Mortero de ágata

Espátula

Crisoles de alúmina

Prensa Hidraulica : 2500 ton/cm<sup>2</sup> máximo.

#### REACTIVOS

Carbonato de calcio (  $K_2CO_3$  ) : Sigma - Aldrich, grado de pureza del 99.9%

Pentóxido de niobio (  $Nb_2O_5$  ) : Sigma - Aldrich, grado de pureza del 99.9%

#### SINTESIS

En la preparación del  $KNbO_3$  se utilizó la reacción en estado sólido, mezcla de óxidos.

Esta técnica consiste en: pesar los óxidos en la cantidad apropiada, de acuerdo al

diagrama de fases, mezclarlos, calcinación a 600 C, molienda en mortero de ágata, 4 min. y sinterizado a 900C durante 4 hrs.

Las muestras del cerámico  $\text{KNbO}_3$  fueron preparadas a partir de:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  grado reactivo y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de alta pureza (Aldrich 99.9 %).

Las composiciones empleadas de cada uno de los reactivos se tomaron respecto al diagrama de fases del sistema  $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>17</sup> ( figura 4.1 ). El único compuesto que muestra propiedades piezoeléctricas es el  $\text{KNbO}_3$ <sup>18</sup>, y el intervalo de composiciones para obtenerlo es de 50 -60 % mol de carbonato de calcio en la mezcla; sin embargo la literatura recomienda para tener mayor pureza del  $\text{KNbO}_3$  una composición de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  del 50.1-50.2 % mol en la mezcla<sup>19,20</sup>. El  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se usa como fuente de  $\text{K}_2\text{O}$ .

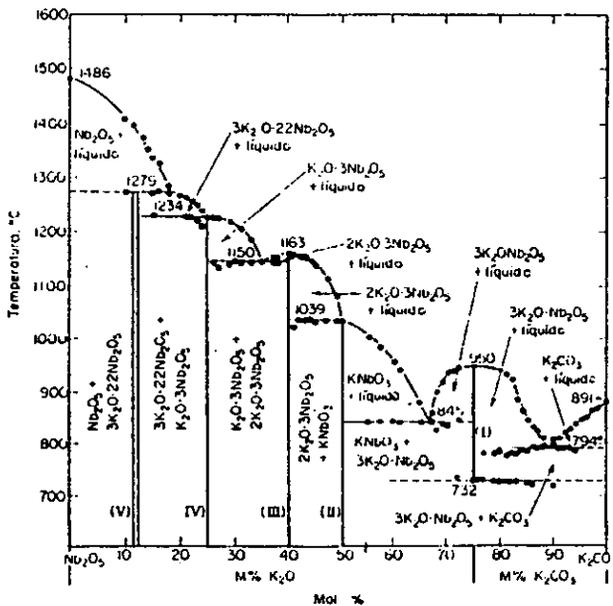
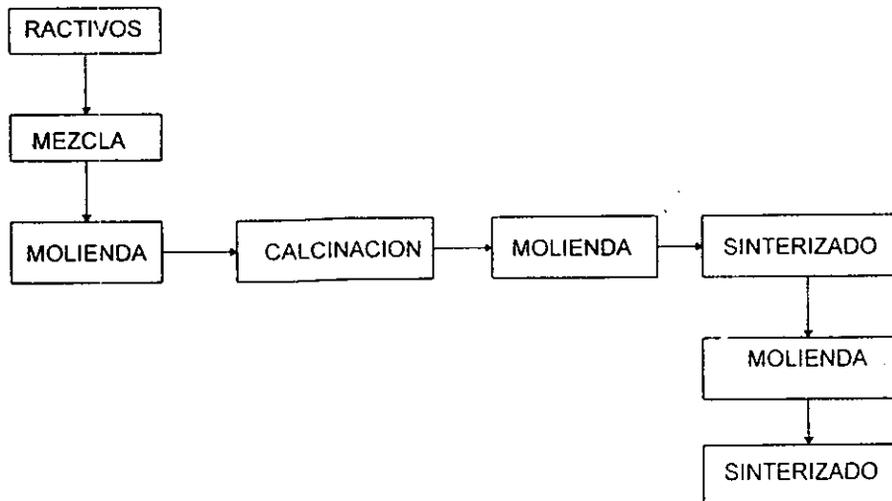


Figura 4.1 Equilibrio de fases en el sistema  $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  (el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  es usado para una parte del sistema )

DIAGRAMA DE FLUJO.



MEZCLA

Se pesaron los reactivos en las cantidades siguientes ( muestra de 5g ).

REACTIVO	%MOL	GRAMOS
$K_2CO_3$	50.1	2.505
$Nb_2O_5$	49.9	2.495

Se mezclaron en un mortero de ágata durante 15 minutos.

## CALCINACION

Someter la mezcla a calcinación en un horno eléctrico, a una temperatura de 600 C durante 4 hrs., para eliminar el agua de hidratación, se muele y se analiza en el difractor (figura 5.1).

## SINTERIZADO

Después de la calcinación de la muestra de  $\text{KNbO}_3$ , se le da un tratamiento térmico de 800 C durante 4 hrs., se muele y se analiza por difracción de rayos X (figura 5.2); después se somete a ésta muestra a 900 C durante 4 hrs. para completar la reacción, se muele y se analiza por difracción de rayos X. Figura 5.3

Cuando ha concluido el sinterizado el polvo se compacta en una prensa hidráulica para formar una pastilla, que servirá para el análisis eléctrico.

## IV.2 DETERMINACION DE LA CURVA DE HISTERESIS.

En la determinación de la curva se instalo un circuito conectado a una computadora como se muestra a continuación.

### EQUIPO

Generador de voltaje

voltímetro

computadora con tarjeta especial para osciloscopio.

software PASCO para mediciones eléctricas.

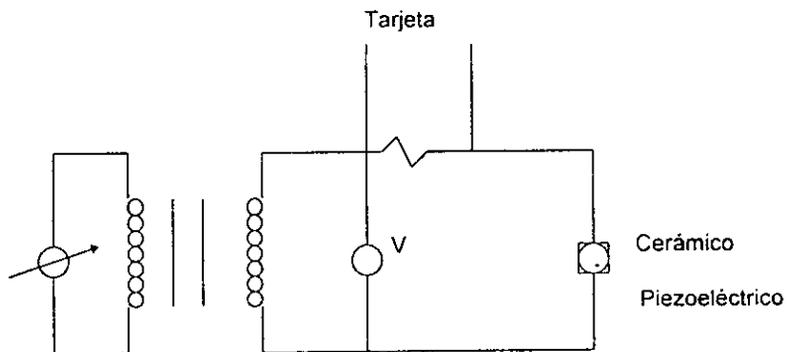


Figura 4.5 Circuito para la determinación de la curva de histéresis.

## PROCEDIMIENTO

En el circuito de la figura 4.5, se aplicó un voltaje desde cero a 15 volts, y de 15 a 0 volts, para encontrar la primera parte de la curva. Este mismo procedimiento se hace para la parte complementaria de la curva, pero cambiando la polaridad de la fuente de poder.

Las variaciones en el circuito fueron almacenadas en la tarjeta y enviadas posteriormente a la computadora donde se obtuvo la curva.

## IV.3 DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA.

En esta etapa se utilizó la técnica de difracción de rayos X y el software de Rietveld en cristalografía.

### PROCEDIMIENTO:

Se tomó una muestra pequeña de polvo y se analizó por medio de la difracción de rayos X, en el difractómetro; ajustando sus parámetros en las condiciones siguientes: 30 Kv, 20 mA, 0.02 grados por paso, 0.4 segundos por paso y un intervalo de 2.5 --70 grados para 2 $\theta$ .

Después de haber obtenido el difractograma de la muestra, se comparó con el índice de difractogramas del banco de datos en el difractómetro para darnos el diagrama de la figura 5.4. En éste se establece la similitud de ambos difractogramas.

De la base de datos también se obtuvo la tabla 5.1, donde se dan características del  $\text{KNbO}_3$ .

# **CAPITULO V**



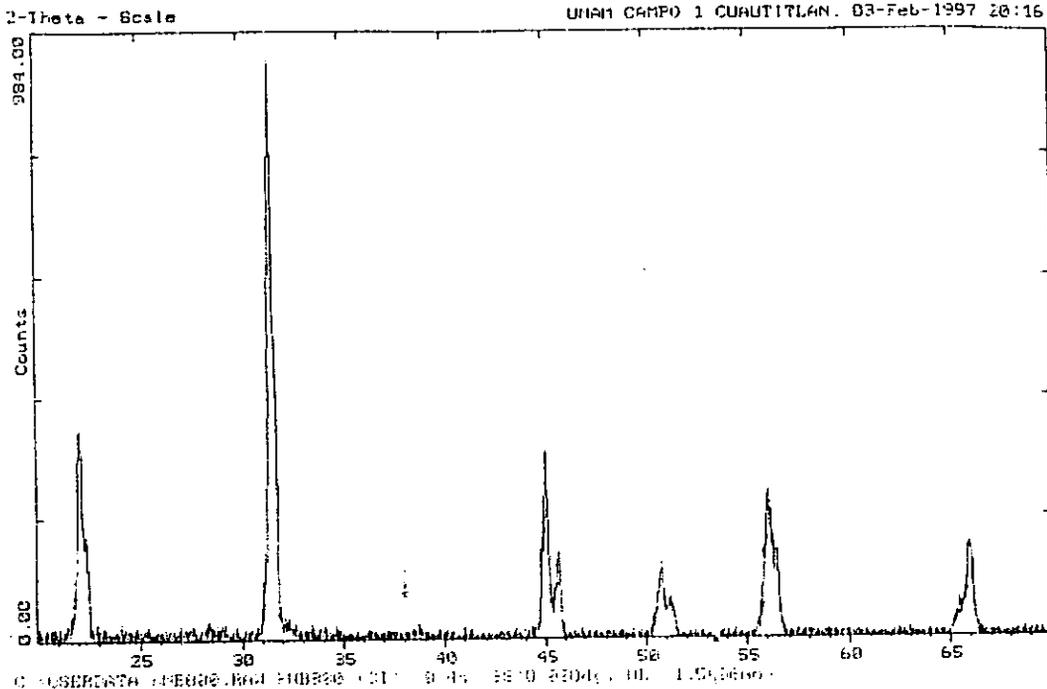


Figura 5.2 Difractograma del KNbO<sub>3</sub> sinterizado a 800 C.

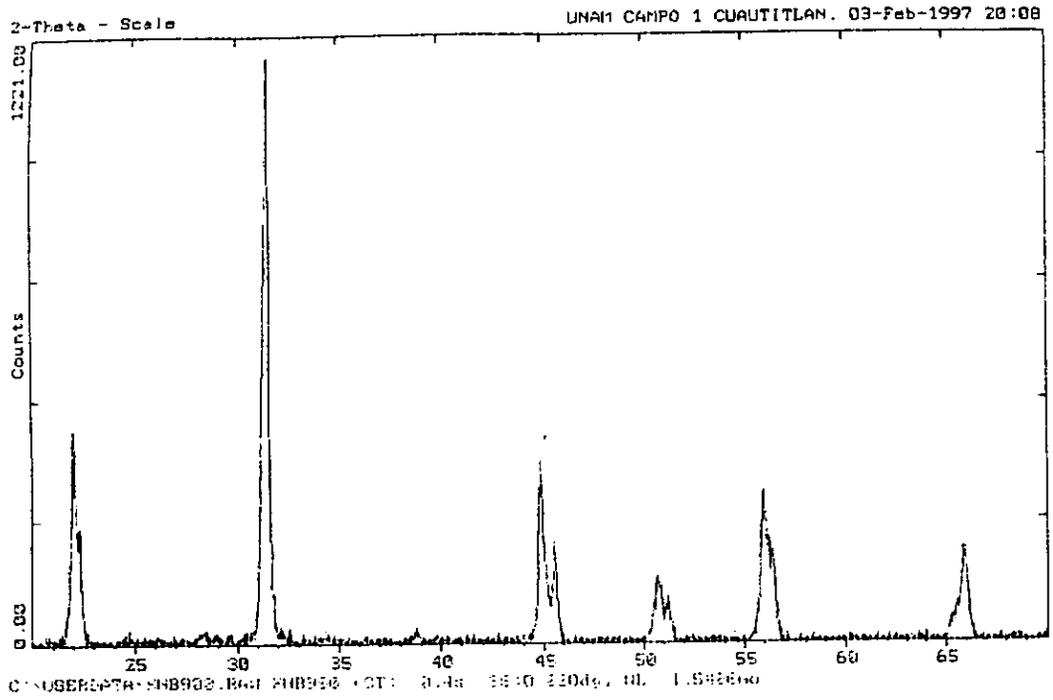


Figura 5.3 Difractograma del  $\text{KNbO}_3$  sinterizado a 900 C.



TABLA 5.1 Datos de la tarjeta 32-0822 del difractómetro.

KNbO <sub>3</sub>				
Potassium Niobium Oxide				
Rad : CuKα 1	Lambda : 1.540598	Filter : Mono	d - sp	
Cutoff :	Int : Diffractometer	l // cor : 5.26		
Ref : Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 17 62 (1980)				
Sys : Orthorhombic		S.G. : Cm2m (38)		
a : 5.6950 (4)	b : 5.7313 (3)	c : 3.9739 (2)	A : 0.9954	C : 0.6946
A :	B :	C :	Z : 2	mp :
Ref : Ibid.				
Dx : 4.617	Dm :	SS / FOM : F30 = 107 ( .008, 35 )		

The sample was a Johnson Matthey chemical obtained from Ventron corporation, Massachusetts, USA. CAS no. : 12030-85-2. This material is important because of its ferroelectric properties. Isostructural with the distorted perovskite form of BaTiO<sub>3</sub>. Will change to tetragonal at 255 C and to cubic at 435 C.  $\sigma$  (lobs) = +/- 0.01. Tungsten used as internal standard. PSC: C10. To replace 9-156. Mwt: 180.00. Volume (CD): 129.48.

TABLA 5.1 (continuación)

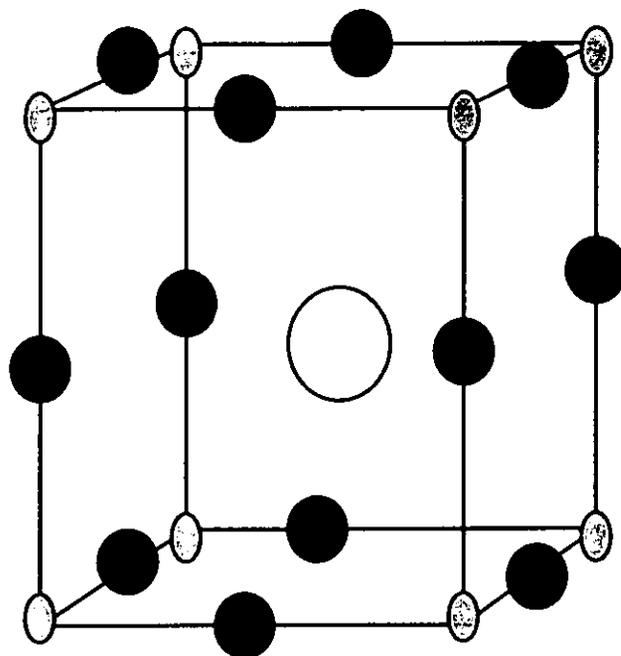
dA	Int	h k l		dA	Int	h k l
1.6296	6	2 0 2		1.1142	<1	3 3 2
1.4305	2	0 4 0		1.1075	<1	2 2 3
1.4239	4	4 0 0		1.075	1	1 5 1
1.4160	14	2 2 2		1.0797	1	2 4 2
1.3458	1	0 4 1		1.0751	3	4 2 2
1.3405	1	4 0 1		1.0727	3	1 3 3
1.3347	2	1 3 2		1.0687	2	4 4 0
1.3242	2	3 1 2		1.0674	1	0 0 4
1.2782	<1	0 0 3		1.0091	<1	3 5 0
1.2747	2	2 4 0		.9934	<1	4 4 1
1.2746	7	4 2 0		.9801	<1	1 5 2
1.2586	4	1 1 3		.9780	<1	5 1 2
.9197	<1	2 4 3		.9769	<1	4 0 3
1.2169	<1	2 4 1		.9738	<1	1 1 4
1.2137	<1	4 2 1		.9696	<1	0 6 0
1.2020	<1	0 2 3		.9534	<1	3 5 1
1.1610	2	0 4 2		.9514	1	5 3 1
1.1576	3	1 5 0		.9494	2	3 0 0
1.1221	<1	5 1 0		.9381	1	2 0 4

TABLA 5.1 (continuación)

dA	Int	h k l		dA	Int	h k l
4.035	45	1 1 0		1.9866	16	0 0 2
3.73	20	0 0 1		1.8088	3	1 3 0
2.859	35	0 2 0		1.7998	9	2 2 1
2.848	45	2 0 0		1.7831	6	1 3 1
2.832	100	1 1 1		1.6413	16	1 3 1
3.322	1	0 2 1		1.6314	20	3 1 1
2.018	35	2 2 0		1.6314	12	2 5 1

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestra el cerámico sinterizado, primero a 800C y despues a 900 C cada uno durante 4 hrs; la razón por la que se incrementó la temperatura a 900 C fue porque a 800 C no se alcanza a completar la reacción.

De la comparación del difractograma de la muestra obtenida (figura 5.3) por difracción de rayos X, con la base de datos del difractómetro, se observa una gran similitud con el difractograma patrón de  $\text{KNbO}_3$  (figura 5.4); además de esta base de datos (tarjeta No.32-822) se obtuvo información que establece que la muestra tiene propiedades piezoeléctricas, de un sistema ortorrómbico (figura 5.5), de una estructura tipo perovskita y de una sola fase ya que no presenta picos diferentes al difractograma patrón.



○	K	SISTEMA ORTORROMBICO
●	O	a = 5.6950
○	Nb	b = 5.7313
		c = 3.9739

Figura. 5.5 Estructura cristalina del KNbO<sub>3</sub>

V.2 CURVA DE HISTERESIS.

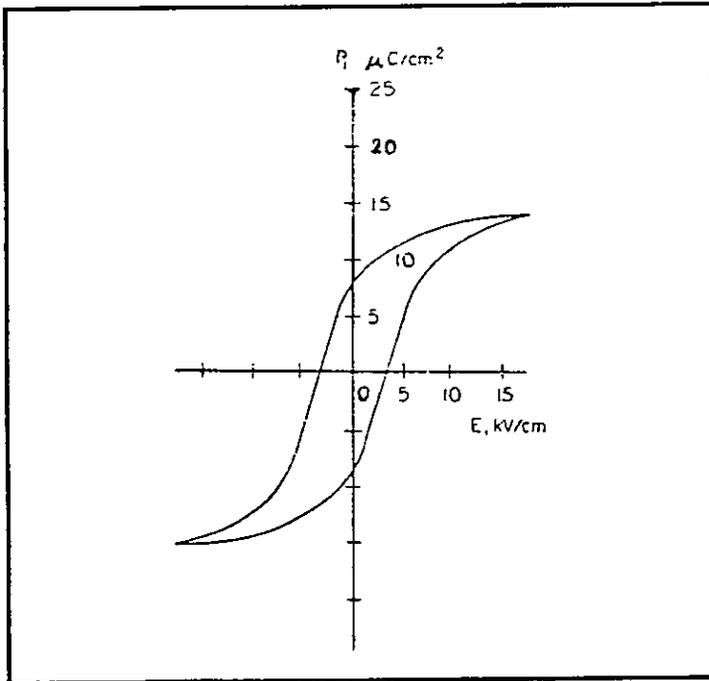


Figura 5.6 Curva de histéresis del cerámico  $\text{KNbO}_3$ .

El ciclo de histéresis de la figura 5.6, establece la prueba más importante en el proceso de caracterización de la conducta eléctrica de la muestra de  $\text{KNbO}_3$ . Ya que todos los materiales ferroeléctricos (piezoeléctricos) al someterse a un campo eléctrico presentan un ciclo de histéresis.

# **CAPITULO VI**

## VI. CONCLUSIONES.

El producto se obtuvo experimentalmente por la técnica de mezcla de óxidos, utilizando Composiciones de  $K_2CO_3$  del 50.1% mol. y  $Nb_2O_5$  del 49.9% mol.

La comparación de la muestra y la base de datos en el difractor (figura 5.5 ), y la información incluida en la tabla 5.1 (tarjeta No. 32-822 en el banco de datos del difractor), establecen que la muestra es un cerámico de  $KNbO_3$  de estructura perovkita, fase única, sistema ortorrómbico y un color azul.

Además con la información de la figura 5.6, se confirma que el cerámico de  $KNbO_3$  tiene propiedades piezoeléctricas. Esto se debe a que todos los materiales piezoeléctricos son ferroeléctricos y ambos experimentan un ciclo de histéresis cuando se polarizan permanentemente.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Akiyama y. *Ultrasonic motors/Actuators*, Triceps, Tokyo 1986.
- 2) Buchanan Relva G. *Cramic Material for electronic*. de. Decker U.S.A. 1971.
- 3) Cady W. G. *Piezoelectricity*, de. Mc Grw-Hill, New York; Revised Edition by Dover Publications, New York 1964.
- 4) Coursey, P.R. and Brand, K.G. (1946). *Nature* 157, 297-8.
- 5) Franklin F. Y. Wang. *Treatise on Materials Science and Technology* vol. 9, *Ceramic fabrication processes* ed. Academic Press, New York (1976).
- 6) Goodman, G:(1952). *Am. Cerm. Soc. Bull.* 31,113.
- 7) Herbert, J. M. *Ceramic Dielectric and Capacitors*. ed. Gordon and Breach Science Publischers New York.
- 8) Jaffe, H.(July, 1948) *Electronics* 21,128,130.
- 9) Jaffe, B., Roth, R.S: and Marzullo, S. (1954). *J. appl. Phys.* 25,809-10.
- 10) Jsse, B. *Piezoelectric Ceramic*. ed. Academic Press. N.Y. 1971.
- 11) Kingery, W. D. and Browen H. K. *Introduction a Ceramic*. Second edition ed. John Wiley & Son. N.Y. 1976.
- 12) Kumada, A. *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, Suppl. 24-2, 739 (1985).
- 13) Levison, Lionel M. *Electronic Ceramic* ed. Decker USA 1988.
- 14) Mckelvey, J. P. *Fisica de Estado Sólido y Semiconductores*. ed. Limusa México 1976.
- 15) Miyake, S. and Ueda, R. (1946). *J. Phys. Soc. Japan* 1, 32-3.
- 16) Nikkei, *Mechanical*, Feb. 28 Ed., P. 44 (1983).
- 17) Reisman, A. and Holtzberg, F. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2115-9.
- 18) Reisman, A, Holtzberg, F. and Berkenblit, M. (1959). *J. Am. Chem.Soc.* 81, 1292-5.

- 19) Reisman, A, Holtzberg, F. Triebwasser, and Berkenblit, M. (1959). J. Am. Chem. Soc. 78, 719-20.
- 20) Roberts, S. (1950). J. Am. Soc. 33, 63-6
- 21) Roberts, S.(1947). Phys. Rev. 71, 890-5
- 22) Rosen, C. A. Proc. Electronic Component Symp. P. 205 (1957)
- 23) Uchino, K. Bull. Amer. Ceram. Soc. 65, 647 (1957)
- 24) Sato, T. and Uchino, K. Appl. Optics 21, 3669 (1980)
- 25) Singer and Singer,S. Enciclopedia de la química industrial, Tomo 10, 11, Cerámica industrial, vol. 11. de. S.A. Bilbao, España 1970.
- 26) Yano, T. Fukui, I. Sato, E., Inui, O. and Miyazaky, Y. Electr. & Commun. Soc.,Proc. 1-156 (1984)
- 27) Uchino, K. Piezoelectric/Electrostrictive Actuators, ed. Morikita Pub., Tokyo (1986)
- 28) Uchino, K. Kuwata, J. Nomura, S. and Newnham, R.E. Jpn. J. Appl.Phys.20, Suppl. 20-4,171 (1983)
- 29) Thurnaver, H. (Nov. 1942). The Rochester Engineer 21,74-5,77.
- 30) Thurnaver, H. and Deaderick, J. U.S. Patent 2, 429, 588, Oct.21, 1947; Fidel Oct.2,1941.
- 31) Hippel, Von, Breckenridge, R. G., Bretteville, Jr. and Brownlon, J.M. (1944). N.D.R.C. Rept. No. 300.
- 32) Hippel, Von., Breckenridge, R.G, and Brownlon, J. M. (Oct. 1945). N.D.R.C. Rept.No.540
- 33) Wainer, E.U.S. Patent. 2,402,515, June 18,1946; Filed June 11, 1943.
- 34) Wainer, E.U.S. Patent. 2,467, 169. April 12, 1949; Filed Nov.12, 1942.
- 35) Wainer, E. and Salomon, A.N. Thitanium Ahoy Mfg Co., Electrical Report No. 8 (Sept.

17, 1942); Electrical Report No. 9 (Jan 9, 1943)

36) West, R.A. Solid State Chemistry and Applications. ed. John Willey G. Britain 1992.

37) Worrall, W.E. Clays and Ceramic Raw Materials.ed. Elsevier Aplied Science

Publishers. New York 1986. Second Editons.